

Requested Patent: DE3337793A1

Title:

METHOD OF REGULATING THE AMOUNT OF REDUCING AGENT ADDED  
DURING CATALYTIC REDUCTION OF NOX CONTAINED IN FLUE GASES ;

Abstracted Patent: US4565679 ;

Publication Date: 1986-01-21 ;

Inventor(s):

MICHALAK STANISLAW (DE); WEBER KLAUS-DIETER (DE); MEIER JUERGEN (DE) ;

Applicant(s): STEINMUELLER GMBH L\_C (DE) ;

Application Number: US19840661892 19841017 ;

Priority Number(s): DE19833337793 19831018 ;

IPC Classification: ;

Equivalents: AT329884, JP60102921, NL8403184, US4681746 ;

#### ABSTRACT:

A method of regulating the amount of reducing agent added, especially NH<sub>3</sub> in the case of the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> of flue gases which originate from a combustion installation which is fired with fossil fuels. The adjustment value for the quantity to be added is determined in response to a prescribed reducing agent/NO<sub>x</sub> stoichiometry factor from the quantity of combustion air supplied to the combustion installation or from the exiting quantity of flue gas, and from the NO<sub>x</sub> concentration downstream ahead of the catalyzer. Regulation is effected by influencing the stoichiometry factor. The NO<sub>x</sub> concentration downstream after the catalyzer is returned to the regulation process as the primary correction value, and the reducing agent concentration downstream after the catalyzer, and the flue gas temperature ahead of the catalyzer, are returned to the regulation process as the secondary correction values. The set stoichiometry factor is influenced such that while maintaining the emission limit value as the desired value of the primary correction value, and while maintaining a reducing agent concentration downstream after the catalyzer below a prescribed fixed value in a range of from 50 to 3 ppm volume, preferably less than 10 ppm volume, the stoichiometry factor is regulated via the temperature-dependent activity curve of the catalyzer.



⑯ Aktenzeichen: P 33 37 793.6  
⑯ Anmeldetag: 18. 10. 83  
⑯ Offenlegungstag: 2. 5. 85

⑯ Anmelder:  
L. & C. Steinmüller GmbH, 5270 Gummersbach, DE

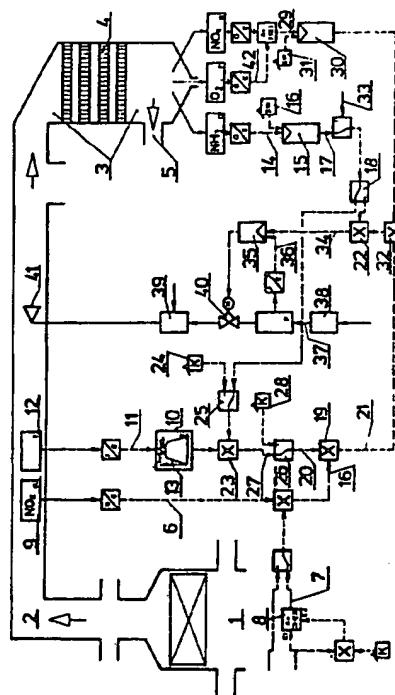
⑯ Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Regelung der Zugabemenge an Reduktionsmittel bei der katalytischen Reduktion von in Rauchgasen enthaltenem  $\text{NO}_x$

Verfahren zur Regelung der Zugabemenge an Reduktionsmittel, insbesondere  $\text{NH}_3$  bei der katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  aus Rauchgasen, die einer mit fossilen Brennstoffen befeuerten Verbrennungsanlage entstammen, und die Stellgröße für die Zugabemenge aus der der Verbrennungsanlage zugeführten Verbrennungsluftmenge oder der ausströmenden Rauchgasmenge und der  $\text{NO}_x$ -Konzentration stromab vor dem Katalysator bei einem vorgegebenen Reduktionsmittel/ $\text{NO}_x$ -Stöchiometrie-Faktor ermittelt wird, durch Beeinflussung des Stöchiometrie-Faktors, wobei die  $\text{NO}_x$ -Konzentration stromab hinter dem Katalysator als primäre und die Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator und die Rauchgastemperatur vor dem Katalysator als sekundäre Korrekturgrößen auf die Regelung zurückgeführt werden und der eingestellte Stöchiometrie-Faktor derart beeinflußt wird, daß unter Einhaltung des Emissionsgrenzwertes als Sollwert der primären Korrekturgröße und einer Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator unter einem vorgegebenen Festwert in einem Bereich von 50 bis 3 ppm Vol., vorzugsweise kleiner 10 ppm Vol. der Stöchiometrie-Faktor über die temperaturabhängige Aktivitätskurve des Katalysators geregelt wird.



L. + C. Steinmüller GmbH      5270 Gummersbach, den 14.10.1983  
Postfach 10 08 55/10 08 65      Pa 8322  
E.M./HP  
3337793

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regelung der Zugabemenge an Reduktionsmittel, insbesondere NH<sub>3</sub> bei der katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> aus Rauchgasen, die einer mit fossilen Brennstoffen befeuerten Verbrennungsanlage entstammen, wobei die Stellgröße für die Zugabemenge aus der der Verbrennungsanlage zugeführten Verbrennungsluftmenge oder der ausströmenden Rauchgasmenge und der NO<sub>x</sub>-Konzentration stromab vor dem Katalysator bei einem vorgegebenen Reduktionsmittel/NO<sub>x</sub>-Stöchiometrie-Faktor ermittelt wird, durch Beeinflussung des Stöchiometrie-Faktors, dadurch gekennzeichnet, daß die NO<sub>x</sub>-Konzentration stromab hinter dem Katalysator als primäre und die Rauchgastemperatur vor dem Katalysator als sekundäre Korrekturgröße auf die Regelung zurückgeführt werden und den eingestellten Stöchiometrie-Faktor derart beeinflussen, daß unter Einhaltung des NO<sub>x</sub>-Emissionsgrenzwertes als Sollwert der primären Korrekturgröße der Stöchiometrie-Faktor über die temperaturabhängige Aktivitätskurve des Katalysators geregelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundäre Korrekturgröße die Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator dient und unter Einhaltung des NO<sub>x</sub>-Emissionsgrenzwertes ein Überschuß an nicht

reagiertem Reduktionsmittel hinter dem Katalysator über einem vorgegebenen Festwert in einem Bereich von 50 bis 3 ppm Vol., vorzugsweise kleiner 10 ppm Vol. durch eine entsprechende Änderung des Stöchiometrie-Faktors geregelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundäre Korrekturgrößen die Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator und die Rauchgastemperatur vor dem Katalysator dienen und der eingestellte Stöchiometrie-Faktor derart beeinflußt wird, daß unter Einhaltung des Emissionsgrenzwertes als Sollwert der primären Korrekturgröße und einer Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator unter einem vorgegebenen Festwert in einem Bereich von 50 bis 3 ppm Vol., vorzugsweise kleiner 10 ppm Vol. der Stöchiometrie-Faktor über die temperaturabhängige Aktivitätskurve des Katalysators geregelt wird.

L. + C. Steinmüller GmbH      5270 Gummersbach, den 14.10.1983  
Postfach 10 08 55/10 08 65      Pa 8322  
                                    E.M./HP

Patentanmeldung

"Verfahren zur Regelung der Zugabemenge an  
Reduktionsmittel bei der katalytischen Re-  
duktion von in Rauchgasen enthaltenem  $\text{NO}_x$ "

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung der Zugabemenge an Reduktionsmittel, insbesondere  $\text{NH}_3$  bei der katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  aus Rauchgasen, die einer mit fossilen Brennstoffen befeuerten Verbrennungsanlage entstammen, wobei die Stellgröße für die Zugabemenge aus der der Verbrennungsanlage zugeführten Verbrennungsluftmenge oder der ausströmenden Rauchgasmenge und der  $\text{NO}_x$ -Konzentration stromab vor dem Katalysator bei einem vorgegebenen Reduktionsmittel/ $\text{NO}_x$ -Stöchiometrie-Faktor ermittelt wird, durch Beeinflussung des Stöchiometrie-Faktors.

Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entsteht neben anderen Schadstoffen das in hohem Maße die Umwelt belastende  $\text{NO}_x$ . Zur Verminderung der  $\text{NO}_x$ -Emission aus mit derartigen Brennstoffen befeuerten Verbrennungsanlagen sind Verfahren bekannt, bei denen unter Einsatz eines Reduktionsmittels, wie z. B.  $\text{NH}_3$ , in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. Vanadiumverbindungen auf Trägern aus Titanoxid, eine Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu molekularem Stick-

stoff und Wasserdampf erfolgt.

Stand der Technik ist eine Dosierung des Reduktionsmittels in Abhängigkeit von der der Verbrennungsanlage entstammenden Rauchgasmenge und der  $\text{NO}_x$ -Konzentration stromab vor dem Katalysator. Alternativ zur Rauchgasmenge wird häufig auch die der Verbrennungsanlage zugeführte Verbrennungsluftmenge als Führungsgröße benutzt. Die Stellgröße für die Reduktionsmittelzugabe geht durch multiplikative Verknüpfung dieser Eingangssignale mit einem vorgegebenen Reduktionsmittel/ $\text{NO}_x$ -Stöchiometriefaktor hervor. Der Stöchiometriefaktor ist dabei je nach Größe des Kraftwerkes und Auslegung der Reduktionsanlage (wirksame Katalysatorkontaktfläche) auf einen konstanten Wert von 0.7 bis 1.0 eingestellt. Diese Festlegung bedingt aber, daß als Bezugsgröße für den Stöchiometriefaktor die maximal auftretende  $\text{NO}_x$ -Konzentration zugrunde gelegt wird, um die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte einhalten zu können.

Unberücksichtigt bei dieser Verfahrensführung bleibt, daß der Katalysator einer gewissen Alterung infolge Kontamination durch das  $\text{SO}_x$  im Rauchgas unterliegt. In die gleiche Richtung wirken die Staubpartikel im Rauchgas, die zu einer Verschmutzung der Katalysatorkontaktfläche und einem mechanischen Abrieb des Katalysatormaterials infolge Druckbeaufschlagung führen. Insgesamt ergibt sich daher eine Abnahme der Aktivität bzw. Verschiebung der Aktivitätskurve des Katalysators mit zunehmender Betriebsdauer. Aufgrund des fest vorgegebenen Stöchiometriefaktors wird deshalb bei der bekannten Regelung im Laufe der Betriebszeit das Reduktionsmittel im Überschuß zugegeben.

Dieser Überschuß an nicht reagiertem Reduktionsmittel zeigt aber nicht nur einen die Betriebskosten senkenden Ansatzpunkt auf, sondern zieht auch eine Reihe von

technischen Problemen nach sich. Das nicht reagierte Reduktionsmittel kann mit den im Rauchgas enthaltenen Schadstoffen Verbindungen eingehen, deren Taupunkte unterhalb der Kaltgastemperatur des einer Verbrennungsanlage nachgeschalteten Luftvorwärmers liegen. So bildet sich z. B. aus dem als Reduktionsmittel zugegebenen Ammoniak und dem  $SO_x$  aus dem Rauchgas Ammoniumsulfat und Ammoniumbisulfat, die sich infolge der Abkühlung des Rauchgases im Luftvorwärmer unterhalb einer Temperatur von ca. 220 C als Ablagerungen auf den Wärmetauscherflächen niederschlagen. Dadurch wird die Wärmeübertragung vermindert, so daß die Standzeit der Wärmetauscherflächen eines Luftvorwärmers nicht nur durch Korrosion sondern auch durch die im Überschuß zugegebene Menge an Reduktionsmittel begrenzt wird. Nicht zu unterschätzen ist auch die Tatsache, daß sich die Absatzchance des bei der nachfolgenden Rauchgasentschwefelung gewonnenen Endproduktes, z. B. für eine Weiterverarbeitung als Baustoff in dem Maße verschlechtert, wie die Konzentration an Verunreinigungen, also auch nicht reagiertes Reduktionsmittel, ansteigt. Ein mögliche Deponierung der bei der Rauchgasentschwefelung anfallenden Reaktionsprodukte kann wegen der damit verbundenen hohen Kosten sowie der möglichen Umweltbelastung dieser Stoffe nicht als Alternative in Betracht gezogen werden.

Beziehen sich diese Nachteile auf eine Verbrennungsanlage, die im Normalbetrieb gefahren wird, so vervielfachen sich diese Probleme bei Kraftwerksanlagen, die zur Anpassung an den jeweiligen Energiebedarf häufig an- und abgefahren oder in niedrigen Teillastbereichen betrieben werden. Der Grund hierfür liegt in der temperaturabhängigen Aktivitätskurve des Katalysators. Je nach Material entwickelt der Katalysator seine maximale Aktivität bei einer Rauchgastemperatur zwischen 250 - 400 C mit einem starken Abfall zu niedrigen Temperaturen hin.

Insbesondere bei Anfahren einer Verbrennungsanlage, aber auch bei Abfahren oder extrem niedrigem Teillastbetrieb weisen die aus der Verbrennungsanlage ausströmenden Rauchgase eine niedrigere Temperatur auf. Bei Einsatz der bekannten Regelung mit einem auf Normallast ausgelegten und fest eingestellten Stöchiometriefaktor wird daher ein hoher Überschuß an nicht reagiertem Reduktionsmittel hinter dem Katalysator produziert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das Verfahren der eingangs beschriebenen Art derart weiter zu entwickeln, daß eine Optimierung der Zugabemenge an Reduktionsmittel für alle Lastfälle einer Verbrennungsanlage möglich wird, so daß ein Überschuß an Reduktionsmittel stromab hinter dem Katalysator vermieden wird. Gleichzeitig soll dabei die Abnahme der Katalysator-Aktivität mit fortschreitender Betriebszeit mit erfaßt werden.

Die aus der erfindungsgemäßen Lösung dieser Aufgabe zu ziehende Lehre besteht darin, daß die  $\text{NO}_x$ -Konzentration stromab hinter dem Katalysator als primäre und die Rauchgastemperatur vor dem Katalysator als sekundäre Korrekturgröße auf die Regelung zurückgeführt werden und den eingestellten Stöchiometriefaktor derart beeinflussen, daß unter Einhaltung des  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwertes als Sollwert der primären Korrekturgröße der Stöchiometriefaktor über die temperaturabhängige Aktivitätskurve des Katalysators geregelt wird.

Alternativ dazu wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß als sekundäre Korrekturgröße die Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator dient und unter Einhaltung des  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwertes ein Überschuß an nicht reagiertem Reduktionsmittel hinter dem Katalysator über einem vorgegebenen Festwert in einem Bereich von

50 bis 3 ppm Vol., vorzugsweise kleiner 10 ppm Vol. durch eine entsprechende Änderung des Stöchiometrie-Faktors geregelt wird.

In einer weiteren Ausgestaltung schlägt die Erfindung vor, daß als sekundäre Korrekturgrößen die Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator und die Rauchgastemperatur vor dem Katalysator dienen und der eingestellte Stöchiometrie-Faktor derart beeinflußt wird, daß unter Einhaltung des Emissionsgrenzwertes als Sollwert der primären Korrekturgröße und einer Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator unter einem vorgegebenen Festwert in einem Bereich von 50 bis 3 ppm Vol., vorzugsweise kleiner 10 ppm Vol. der Stöchiometrie-Faktor über die temperaturabhängige Aktivitätskurve des Katalysators geregelt wird.

Die mit der erfindungsgemäßen Verfahrensführung erreichten Vorteile bestehen darin, daß in allen Lastfällen eines mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kraftwerkes die Zugabemenge an Reduktionsmittel optimal geregelt wird. Dadurch ergibt sich nicht nur eine Ersparnis an Reduktionsmittel, zugleich werden auch Ablagerungen an den Wärmetauscherflächen des Luftvorwärmers vermieden. Von daher ist die Gefahr einer Abnahme des Wirkungsgrades des Luftvorwärmers infolge von Verkrustungen aus den Reaktionsprodukten aus nicht verbrauchtem Reduktionsmittel und Schadstoffen aus dem Rauchgas nicht mehr gegeben. Des Weiteren finden sich auch keine Verunreinigungen in Form von unverbrauchtem Reduktionsmittel in dem bei der Rauchgasentschwefelung gewonnenen Endprodukt. Diese Vorteile werden dadurch erreicht, daß der Stöchiometriefaktor für das Verhältnis von Reduktionsmittel zu  $\text{NO}_x$  unter Einhaltung des gesetzlich vorgegebenen  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwertes an die jeweiligen Lastbedingungen der Verbrennungsanlage angepaßt wird. Hierzu wird die

Rauchgastemperatur stromab vor dem Katalysator gemessen und der Stöchiometrie-Faktor über die temperaturabhängige Aktivitätskurve des Katalysators korrigiert. Alternativ dazu kann auch die Konzentration des nicht reagierten Reduktionsmittels stromab hinter dem Katalysator direkt gemessen werden, um damit eine entsprechende Änderung des Stöchiometriefaktors herbeizuführen. Der Alterung des Katalysatormaterials infolge Kontamination durch das  $SO_x$  aus dem Rauchgas sowie mechanischer Beanspruchung durch den im Rauchgas enthaltenen Staub und der damit einhergehenden Abnahme der Katalysatoraktivität wird erfindungsgemäß dadurch begegnet, daß als sekundäre Korrekturgrößen sowohl die Reduktionsmittel-Konzentration stromab hinter dem Katalysator als auch die Rauchgastemperatur vor dem Katalysator auf die Regelung zurückgeführt werden. Die Beeinflussung des Stöchiometriefaktors erfolgt dabei in der Weise, daß die Reduktionsmittel-Konzentration hinter dem Katalysator nicht über einen vorgegebenen Festwert von z. B. kleiner 10 ppm Vol. ansteigt und der Stöchiometriefaktor über die vor Betriebsbeginn aufgenommene temperaturabhängige Aktivitätskurve geregelt wird.

Eine mögliche Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens soll nun anhand des in der Figur dargestellten Regelkreises beispielhaft erläutert werden.

Die Figur zeigt den Feuerraum eines Dampferzeugers 1, aus dem das Rauchgas über den Kanal 2 dem mit Katalysatoren 4 versehenen Reduktionsreaktor 3 zugeführt und anschließend nach erfolgter  $NO_x$ -Reduktion über den Reaktoraustritt 5 einem nachgeschalteten Luftvorwärmer zugeleitet wird. Die Erfassung der  $NO_x$ -Menge erfolgt durch Multiplikation der  $NO_x$ -Konzentration 6 mit der feuchte-korrigierten Rauchgasmenge 7. Wahlweise kann auch die Verbrennungsluftmenge 8

herangezogen werden. Der Messingfühler 9 für die  $\text{NO}_x$ -Konzentration befindet sich im Rauchgaskanal 2 zwischen Reduktionsreaktor 3 und Dampferzeuger 1.

Die Bildung des Stöchiometrie-Faktors erfolgt über einen Rechner 10 in Abhängigkeit der Reaktor-Eintrittstemperatur 11. Der Temperaturfühler 12 ist ebenfalls im Rauchgaskanal 2 angeordnet. Um die Alterung des Katalysators 4 zu kompensieren, wurde die Möglichkeit der Verschiebung der Stöchiometriekurve 13 in Abhängigkeit der  $\text{NH}_3$ -Konzentration 14, die hinter dem Katalysator 4 gemessen wird, berücksichtigt. Dabei wird die erfaßte  $\text{NH}_3$ -Konzentration 14 einem Korrektur-Regler 15 aufgeschaltet, der diese mit einem vorgegebenen Sollwert 16 vergleicht. Der Ausgang 17 des Korrektur-Reglers 15 verändert somit entsprechend der  $\text{NH}_3$ -Sollwert-Abweichung die Stöchiometrie. Wahl- oder bedarfswise kann über Umschalter 18 die durch Rauchgasmenge 7 bzw. Verbrennungsluftmenge 8 nach Multiplikation 19 mit dem Stöchiometrie-Faktor 20 zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion geförderte  $\text{NH}_3$ -Menge 21 auch direkt korrigiert werden 22. In diesem Falle würde der Ausgang des Stöchiometrie-Rechners 10 nicht durch die  $\text{NH}_3$ -Konzentration 14 beeinflußt, sondern lediglich durch die Reaktor-Eintrittstemperatur 11 bestimmt.

Der Einfluß der Alterung des Katalysators 4 auf die Stöchiometrie kann z. B. auch dadurch erfaßt werden, daß die Stöchiometriekurve 13 durch Multiplikation 23 des Ausgangs des Stöchiometrie-Rechners 10 mit einem fest vorgegebenen, manuell einstellbaren Faktor 24 verändert wird. In diesem Falle würde der Einfluß des  $\text{NH}_3$ -Korrektur-Reglers über Umschalter 25 auf die Festwert-Vorgabe 24 umgeschaltet.

Wahl- oder bedarfswise kann bei Störungen der vorgeschalteten Geräte oder zu Testzwecken die Stöchiometrie

auch als Festwert gefahren werden. Hierzu wird über Umschalter 26 der automatisch ermittelte Stöchiometrie-Faktor 27 auf einen fest vorgegebenen, manuell einstellbaren Festwert-Geber 28 umgeschaltet.

Bei jeder der durch die Schaltung möglichen Fahrweisen ergibt sich nach Multiplikation 19 der Stöchiometrie 20 mit der Rauchgasmenge 7 bzw. Verbrennungsluftmenge 8 die zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion geforderte  $\text{NH}_3$ -Menge 21.

Um in jedem Falle die primäre  $\text{NO}_x$ -Konzentration 29, korrigiert über den Sauerstoffgehalt 42, die hinter dem Katalysator 4 gemessen werden, unterhalb der zulässigen Grenzen zu halten, wird dieser Wert einem  $\text{NO}_x$ -Korrekturregler 30 aufgeschaltet, der nach Vergleich des  $\text{NO}_x$ -Istwertes 29 mit dem vorgegebenen Sollwert 31 die  $\text{NH}_3$ -Menge 21 entsprechend der Regelabweichung beeinflußt 32. Dabei hat die primäre  $\text{NO}_x$ -Korrekturregelung 30 auf jeden Fall die höhere Priorität vor der  $\text{NH}_3$ -Korrekturregelung 15. Das wird dadurch erreicht, daß die  $\text{NH}_3$ -Korrekturregelung 15 nur solange wirksam ist, wie die primäre  $\text{NO}_x$ -Konzentration 29 unterhalb ihres Grenzwertes liegt. Bei Erreichen einer maximalen primären  $\text{NO}_x$ -Konzentration 29 wird der Einfluß des  $\text{NH}_3$ -Korrekturreglers 15 auf die Stöchiometrie 13, 23 oder auf die  $\text{NH}_3$ -Menge 21, 22 weggeschaltet 33.

Das nach dem zuvor beschriebenen Verfahren ermittelte Reduktionsmittel-Mengensignal 34 wird dem Mengenregler 35 als Sollwert aufgeschaltet, der nach Vergleich mit dem Reduktionsmittel-Ist-Wert 36, der in der  $\text{NH}_3$ /Dampf-Leitung 37 zwischen  $\text{NH}_3$ -Verdampfer 38 und  $\text{NH}_3$ -Dampf/Luft-Mischer 39 gemessen wird, die  $\text{NH}_3$ -Menge entsprechend der Regel-Abweichung über das Stellglied 40 verstellt.

Die auf diese Art bestimmte NH<sub>3</sub>-Menge wird in den Rauchgas-Kanal 2 zwischen Dampferzeuger 1 und Reaktor 3 eingesprührt 41 und reduziert so in Verbindung mit dem Reaktor 3 die durch die Feuerung bestimmte NO<sub>x</sub>-Ist-Konzentration 6 auf die vorgeschriebene NO<sub>x</sub>-Soll-Konzentration 14, 16.

Der Aufbau dieser Regelung bewirkt somit die geforderte NO<sub>x</sub>-Reduktion unter Berücksichtigung einer materialschonenden reduktionsmittelmindernden Fahrweise.

- 12 -

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3337793

